

선박용 난연코팅제의 최근 기술 동향

안병욱^{1*} · 김종생² · 이준모¹

¹SKC 화학소재연구소, ²유니버샬캠텍
(2016년 2월 23일 접수)

1. 서 론

2008년 9월 리먼브러더즈 파산에 따른 세계적인 경기침체로 조선 산업, 해운업 등을 포함한 광범위한 산업이 침체 상태에 있다. 우리나라 또한 이미 한진중공업, 삼성중공업과 대우중공업 등 조선소에서 정리하고 또는 감원을 계획하고 있어서 그 여파가 심각할 것으로 예측된다. 그럼에도 불구하고 2007년 우리나라의 국내총생산은 약 97조 5,000억 원으로 이 중 해양산업이 차지하는 비중은 3.3%이었으나, 2015년 국내총생산은 비약적인 발전을 이루어 약 1600조원으로 이 중 해양산업의 비중은 6.2%로 조사되었다. 올해 년 초에 해양수산부에서는 “2016년 해수부 업무계획”에서 “2030년까지 국내총생산에서 해양산업이 차지하는 비중을 10% 수준까지 기여할 수 있도록 최선을 다하겠다.”고 했다. 이러한 점을 종합적으로 볼 때 해양산업의 발전 잠재력이 크므로 향후 국가 경제적인 측면이 해양산업에 있음을 보여주는 것으로 판단된다.

하지만 이러한 큰 잠재력을 가짐에도 불구하고 해상에서 화물과 사람을 운송하는 업무와 관련된 산업인 해양산업의 선박에서 원인별 전체 선박사고 중 선박화재로 인해 일어난 선박사고가 5% 이전에 머물렀지만, 2010년 이후 5% 이상으로 증가한 점으로 보아 해양산업의 지속적인 발전에도 불구하고 화재로 인해 발생하는 선박사고는 지속적으로 증가하고 있다.

다음은 우리나라의 2009~2013년간 사고 종류별 해양사고 발생현황 중 화재·폭발로 인한 선박 사고에 대한 통계 자료로써 2012년 7.58% (55건)로 가장 높았고, 2009년 4.70% (34건), 2010년 3.39% (25건), 2011년 6.03% (57건), 2013년 6.74% (43건)로 지속적으로 증가하는 양상이 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 최근의 경우만 해도 건조 중이던 LPG선박에서 3건의 화재가 발생해서 총 17여 명의 사상자가 발생했다.

이렇게 선박에서 화재 시 이렇게 인명피해가 큰 것은 그 선박 내부 구조가 매우 폐쇄적이며, 협소적이고 또한 전도가 빠른 소재로 되어 있어 화염으로 전도된



Figure 1. 선박화재 사고.

벽과 바닥은 화재진압에 있어서 매우 어렵고 위험한 작업이 된다. 특히 건조 중인 선박의 경우 가스토치(gas torch)에 의한 용접, 절단 및 가열 작업과 전기 용접 등으로 인해서 발생하는 선박화재가 상당수에 이르고 있다. 가스토치를 사용하는 경우는 주로 아세틸렌과 산소를 연소시켜서 열을 얻고 있는데, 그 온도는 약 3000°C까지 올라간다. 절단 작업의 경우 산화된 금속의 불뿔이 멀리까지 튀어 나가고, 절단 부위에서 상당히 먼 지점까지 열이 전도되므로 화재의 위험성은 대단히 높다. 그리고 전기용접의 경우도 약 6000°C 정도의 높은 아크(arc) 열이 발생하여 작업 시 심하게 불뿔이 튀는 현상, 즉 스패터링(spattering)에 의한 화재의 위험성이 매우 높다. 이러한 용접 등과 같은 화재의 원인이 되는 작업이 건조 중인 선박내부에서 수시로 이루어지며, 긴급 화재에 대한 소방 설비 역시 완전하게 갖추어져 있지 못한 상황이라 화재에 매우 취약한 실정이다.

선박에서 많이 사용되어지는 보온용 단열폼, 스티로폼 또는 코팅 등의 유기 고분자는 일반적으로 열에 취약하여 연소원이 있을 경우, 열에 의해 고분자사슬이 분해되어 가연성 가스가 다량 발생한다. 이때 생성된 분해물이 산소와 반응하여 연소되며 발생한 열이 다시 고분자를 분해하는 연쇄반응으로 지속적인 연소

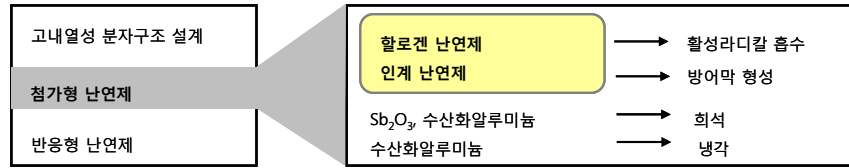


Figure 2. 고분자의 일반적인 난연화 방법.

가 일어나고 다량의 연기와 함께 높은 연소열이 발생하고 이러한 분해에 의해 발생한 가스가 유독하기 때문에 화재 발생 시 인명피해의 위험성을 높이는 문제가 있다. 따라서 유기 고분자의 안전하고 효율적인 난연화 및 불연화는 중공업 내에서도 지속적인 관심의 대상이 되고 있다.

이러한 이유 때문에 국내 조선소에서는 향후 추세가 선박을 건조하는데 사용되는 단열폼 및 코팅 소재에 있어서 불연성을 매우 강조하고 있으며, 여러 가지 여건으로 그렇지 못한 경우에 있어서는 화재 시 연기 발생량, 화재의 전파속도 및 소재의 자기 소화성 등의 측면에서 중점을 두고 일부의 경우 그 내부 자체의 강력한 난연 규격을 구비하고 있고, 그렇지 못한 경우 규격을 제정하기 위해 서두르고 있는 실정이다.

본 문헌에서는 이러한 조선 기자재로 현재 사용되고 있는 단열폼 및 코팅제 소재 측면에서 이루어지고 있는 난연화의 개발연구동향에 대하여 기술하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 고분자의 난연재화 기술 및 난연제의 난연 기구 소개

고분자의 난연화 방법에는 디자인 또는 분자구조 설계를 통한 열적으로 안정한 수지의 합성, 기존 고분자의 화학적 개량을 통한 반응형 난연제 합성, 난연제의 블렌딩 또는 컴파운딩을 통한 물리적 첨가 및 난연제 코팅 등이 있다.

첫 번째 방법인 디자인 또는 분자구조 설계를 통한 열적으로 안정한 수지의 경우 대부분 방향족 그룹을 도입하기 때문에 그 함량이 증가할수록 난연성은 증가하는 데 비해 수지 자체 점도의 급상승을 야기함으로 가공 측면에서 어려운 단점이 있고, 가격도 대부분 고가로 인해 특수 분야에만 적용된다. 두 번째 방법인 기존 고분자의 화학적 개량을 통한 반응형 난연제의 경우 폴리에스터(polyester)의 방향족 성분의 산(acid)을 사용, 인(phosphorus) 또는 브로모(bromo) 함유 폴리올 등을 예로 들 수 있으며, 이 또한 첨가형 난연제에 비해 고가이고, 반응메커니즘에 있어서 당량비 때문에 투입할 수 있는 양이 정해져 있어서 코팅 물성저하를 막을 수 있으나, 난연성을 올리는 효과에서는 한계가

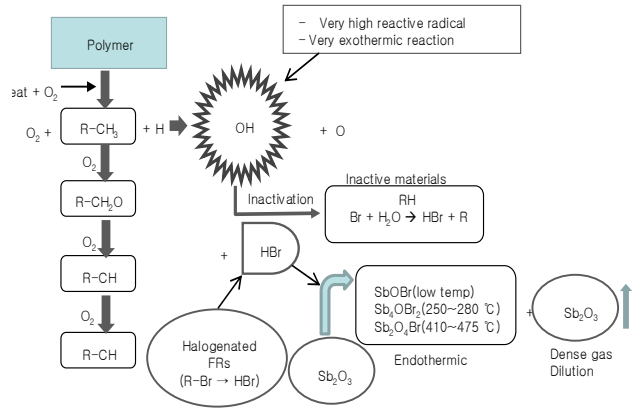


Figure 3. 할로겐계 난연제의 난연 기작 및 안티몬의 난연 상승 기작.

있다. 세 번째 방법은 각종 할로겐계, 인계, 무기계, 질소계 난연제를 블렌딩 또는 컴파운딩 방법으로 섞어 주는 것으로 일반적으로 코팅제 배합에 가장 많이 사용된다.

고분자의 연소과정은 micro, macro 및 mass scales로 구분할 수 있다. Micro scale에서는 heating, transition, degradation, decomposition, oxidation으로 나눌 수 있고, macro scale에서는 heating, decomposition, ignition, combustion, propagation 단계로 나눌 수 있다. 끝으로 mass scale에서는 initial fire, fire build-up, flash-over, fully developed fire, fire propagation 단계로 구분할 수 있다. 각 난연제가 작용하는 단계에 따라 적당한 시기에 적당한 장소에서 효과적으로 소화를 시킬 수 있는 난연제를 사용하는 것이 바람직하다.

2.2. 할로겐계 화합물의 난연 기구

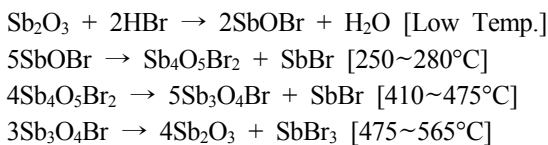
할로겐계 난연제는 근본적으로 기체상에서 발생하는 라디칼을 트랩효과에 의해 안정화시켜 난연 효과를 가지게 되는데 그 난연 기구는 Figure 3과 같은 화학 반응으로 추론되고 있다. 연소 시 OH 라디칼과 같은 활성화 라디칼은 화학반응을 통하여 열을 발생하게 되며 이때 발생된 잠열은 주위 인화성 물질이 연소하는데 소요되는 에너지원으로 작용하게 된다. 따라서 할로겐계 난연제는 이와 같은 활성화 라디칼인 H· 및 OH·의 농도를 줄이고 연쇄반응을 정지시켜 난연

효과를 부여하게 되는데, 연소 시 흡열반응으로 가연성 물질의 연소열을 감소시키는 효과도 있다. 또한 분해 시 불연성 기체(예를 들면 HBr 등)를 발생시켜 희석효과 부여 및 산소를 차단하는 효과도 있다. 그러므로 실제적인 난연효과는 Figure 3에서 보듯이 HBr가 부여하게 된다.

주로 사용되는 할로겐 치환기는 Cl과 Br인데, Cl < Br의 순서로 난연도의 효과가 커진다. 이를 제외한 할로겐계 화합물 중 불소(F)와 요오드(iodine)는 전자의 경우 결합에너지가 해리시키기에 너무 크기 때문에 난연도 효과가 낮으며, 후자의 경우는 결합에너지가 너무 약하기 때문에 난연성을 유지하는데 효율적이지 못하다. 따라서 Cl과 Br을 함유한 화합물이 수지의 난연제로서 이용 가능하며, 이 중 고분자의 연소 중 분해가 용이한 브롬 함유 화합물이 난연제로 주로 이용되고 있다. 하지만 연소 시 이들 화합물이 분해로 발생하는 연기(특히 유독성 검은 연기) 함량이 매우 많아 선박처럼 폐쇄적이고 협소하면서 길고 긴 실내 구조를 많이 가지는 곳에서의 단열폼 및 코팅제의 난연제로서는 그 적용이 적당하지 못한 실정이다.

2.3. 할로겐 화합물과 안티몬의 난연 상승효과

Antimony trioxide (이하 Sb₂O₃로 표기) 단독으로 난연성능을 나타내는 것이 아니고 할로겐 난연제와 병용되어 난연성을 높여주는 난연 보조제(synergist)이다. Sb₂O₃는 연소과정에서 할로겐 난연제와 반응하여 SbBr₃를 생성하는데, 이는 매우 무거운 불활성 가스이기 때문에 연소영역 주변에 오래 머무르면서 지속적으로 난연 효과를 발휘한다.



즉 Sb₂O₃와 HBr의 반응은 흡열반응이므로 냉각효과를 부여하고 반응물인 SbBr₃는 라디칼 interceptor로의 역할을 수행한다. 그리고 SbOBr과 SbBr₃가 할로겐과 기체상에서 더 머물게 하여 H/OH 라디칼과의 반응을 향상시키고, SbBr₃는 분자량이 커서 고분자 표면에 기체막을 형성한다. 또한 적용된 고분자에 따라 anti-mony-halogen화합물은 강한 char를 형성하여 큰 난연 효과를 나타낸다. 하지만 안티몬계 난연제는 연소 시 치명적인 유독가스를 배출하는 문제점으로 선박과 같은 폐쇄구조를 가지고 있는 곳에는 그 적용이 적당하지 못한 실정이다.

2.4. 인계 화합물의 난연 기구

인계 난연제는 환경문제에 대응하는 비할로겐계 난연 시스템으로 가장 주목 받고 있는데, 적인(red-phosphorus), 암모늄 포스페이트(ammonium phosphate), 암모늄 폴리포스페이트(ammonium polyphosphate, APP) 등이 대표적으로 사용되고 있다. 적인의 경우 응축 상에서의 분해를 방해하고 탄화율을 높여서 난연작용을 하고, 암모늄 폴리포스페이트의 경우 탄화 촉진을 통한 난연작용으로 주로 코팅제에 첨가되어 사용된다. 주된 기작은 주로 고상(condensed phase)에서 효과를 나타내지만 기상(gas phase)에서도 작용하는 것으로 알려져 있다.

간단히 설명하면, 열분해에 의해 생성되는 인산에 의한 탈수 및 탄화 작용과 인 함유 라디칼의 수소 및 히드록시 라디칼 포획작용이 난연에 기여하는데, 연소 과정에서 가연성 물질과 반응해 표면에 탄화막을 형성하고, 이 탄화막은 연소에 필요한 산소를 차단하여 난연 효과를 나타낸다. 특히 인계 난연제는 고분자 내의 산소원소와 반응하여 탈수탄화합으로써 난연 효과를 발휘하기 때문에 산소원소를 함유한 고분자에서 효과적으로 난연 역할을 수행한다.

2.4.1. 고상에서의 난연 기구

위의 Figure 4와 같이 인계 난연제는 열분해에 의해 고분자로부터 산소와 수소를 뺏어 인산 → 메타인산 → 폴리메타인산을 생성하여 고분자 표면에 인산층에 의한 산피막 같은 보호층 형성과 폴리메타 인산에 의한 탈수작용으로 생성된 char에 의한 열과 산소를 차단하는 역할을 한다. 즉 에스테르 교환반응(trans esterification), 탈수소반응(dehydration), 탈수반응(dehydroxylation), 탄화반응(carbonization)에 의하여 char 형성이 촉진되고 연소 시 표면에 불연층을 형성함으로써 고분자 수지내부로의 열전달과 연소영역으로의 연료 공급을 물리적으로 차단한다.

주로 선박용 난연제 및 내화도료에는 APP를 많이 사용되며, Figure 4에 나타난 바와 같이 화염이 닿는 표면에서 부피가 팽창되는 불연 단열층(char 형성)을 형성하여 난연을 구현한다. Intumescent 난연 시스템은 통상 APP와 같은 인산을 발생할 수 있는 물질과 팽창 단열층 형성, 단열층 내 응집을 강화 및 형성된 단열층 붕괴를 막아주는 다가 알코올과 같은 물질을 투입해 주어야 한다. 연소 시에 발연량(smoke generation) 및 발열량(heat generation)이 크게 저하되기 때문에 난연성 및 환경 측면에서 매우 효과적인 결과를 보이지만 첨가량이 코팅제 전체에 50 중량% 정도로 투입되어야 함에 따라 코팅 본연의 기계적 물성이 크게 저하되어 높은 기계적 물성이 요구되는 일부 선박코팅 분야에서는 그 적용에 한계가 있다.

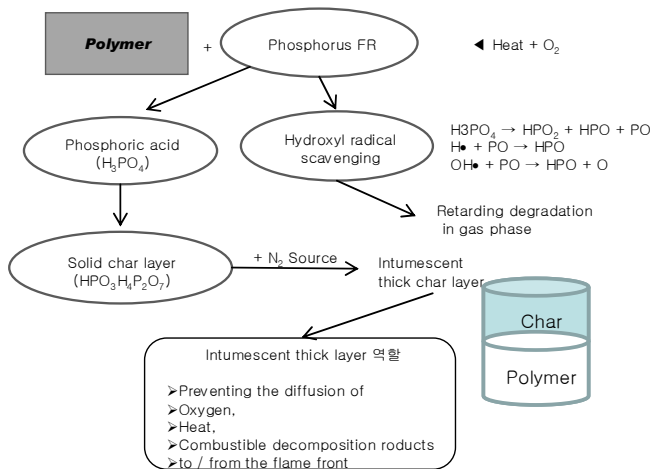


Figure 4. 인계 난연제의 난연 기작.

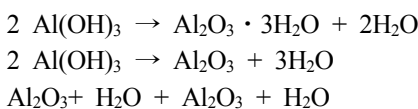
2.4.2. 기상에서의 난연 기구

연소과정에서 인계 난연제의 열분해에 의해 P· 및 PO₂· 와 같은 라디칼이 기상에서 활성이 높은 H· 및 OH· 라디칼을 포획하는 할로젠계 난연제와 유사한 난연 기구에 의해 기체상에서의 난연 기구를 형성한다.

2.4. 무기계 화합물의 난연 기구

수산화알루미늄(Al(OH)₃), ATH 또는 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)이 대표적인 무기계 또는 금속수산화물계 난연제이며, 비용 대비 성능 등을 고려할 때 이 중 가장 사용량이 많은 것은 ATH이다. ATH는 기본적으로 흡열량이 470 kca/kg로 높고, 고분자의 온도가 낮도록 연소를 억제한다. 무기계 화합물 난연제는 연소 시 발열량이 매우 적기 때문에 환경 측면에서 양호한 난연화 기술이지만, 이 자체만을 가지고 난연제가 효과를 발휘하기에는 50 중량% 이상 첨가하여야 하며, 이로 인해 난연제를 적용하는 시스템의 물성이 저하되는 것이 단점이다. 물리적으로 난연 기구가 작용하며, 고상을 냉각시키고 수증기의 발생으로 인한 가연성 기체의 차단 및 연소성 가스 희석 및 연소점 주위의 온도를 낮추어 연소현상을 억제하는 작용으로 난연성을 발휘한다.

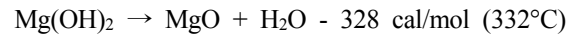
ATH는 다음과 같은 열분해 거동을 나타내고 250, 330, 550°C의 세 점에서 다음과 같은 탈수반응에 따른 흡열 peak를 보인다.



또한 ATH의 난연 효과는 입자가 작을수록 크며, 스테아린산이나 실란커플링제로 표면처리를 함으로써

입자 자체의 응집력 방지 및 ATH의 기계적 성질을 높인 것도 있다.

Mg(OH)₂은 각종 산화마그네슘의 원료, 중간체로 사용되고 있고, ATH에 비해 열분해 온도가 높다. 배합량당 난연효과는 ATH 보다 우수한 것으로 알려져 있다. Mg(OH)₂의 연소가스 억제 및 난연 메커니즘은 다음과 같다.



Mg(OH)₂는 위와 같은 탈수반응에 의해서 난연 효과를 나타내는데, ATH의 단점인 낮은 탈수개시온도에 비해 70°C 이상 높은 분해개시온도를 가지므로 더욱 높은 난연 효과를 가진다. 또한 적인, 붕산아연(zinc borate) 및 카본블랙과 병용하여 사용하면 난연 효과가 상당히 향상되는 것으로 알려져 있다. 하지만 일반적으로 ATH 또는 Mg(OH)₂ 단독으로 사용할 경우 50% 이상의 함량이 요구하므로 고난연성을 요구하는 선박용 난연제로 단독 사용하지 못하고 인계 난연제와 같이 병용해서 사용하는 게 일반적이다.

2.5. 질소계 난연제

최근에 주로 사용되는 선박용 난연제로는 melamine cyanurate가 있고, 질소-인 상승작용(synergism)에 의한 난연제로는 멜라민 포스페이트(melamine phosphate), 암모늄 포스페이트 등이 있다. 이 중 melamine cyanurate는 melamine-cyanuric acid adduct 또는 melamine-cyanuric acid complex로 알려져 있으며, 멜라민과 시아누릭산이 1 : 1로 결합된 크리스탈 복합체이다. 뛰어난 내열성(300°C 이상), 내변색성, 우수한 내수성, 내흡습성, 화재 시 무독성, 취급용이, 가공성 우수 및 리사이클성이 쉬운 특성을 가지며, 나일론(폴리아마이드), 우레탄 등 질소를 포함하는 수지에서 뛰어난 난연 효과를 발휘한다. 또한 적인, aluminum phosphinate 등의 고가 인계 난연제와 함께 사용되면 탁월한 난연상승 효과를 발휘하여 원가를 크게 절감시킨다. 우수한 전기적 특성으로 절연성을 요구하는 분야에 매우 적합하다.

3. 결 론

단열폼과 코팅제는 유기물질로 연소하기 쉬운 성질을 가지고 있으며, 이와 같은 성질을 물리, 화학적으로 개선해 잘 타지 못하도록 첨가하는 물질을 난연제라 한다. 좋은 난연제는 원재료, 첨가물과의 혼합성이 좋아야 하고, 최종 제품의 기계적인 성질에 영향을 주지 않아야 한다. 하지만 고난연 코팅제를 개발 시 좋은 상용성 및 최종 제품의 기계적 물성을 고려해 난연

제 조성을 구성하지만 난연제 종류와 각각의 함량 등이 적용되는 고분자 및 코팅제 작업 방법에 따라 상호 상승작용(synergistic) 또는 저하작용(antagonistic) 등이 발생하여 수지 연소 거동 및 분해 거동이 매우 큰 영향을 미치기 때문에 직접 평가하지 않고 예측하는 것은 어렵다. 이처럼 ‘난연제’를 적용해 연소하기 쉬운 유기물질을 최적의 ‘난연재’로 만드는 것은 매우 어려운 일이다.

끝으로 난연작용 원리는 서로 상이한 특성을 조합함으로써 난연성을 극대화할 수 있기 때문에 수많은 실험을 통해 난연성 및 물성을 최적화할 수 있는 시스템 고안에 대한 끊임없는 노력이 수반되어야 한다. 아울러 선박 같은 폐쇄적이고 협소적인 구조에 꼭 필요한 화재 시 연기발생의 최소화 및 유독성 가스발생 최소화 등의 효과를 내는 새로운 난연제 및 난연보조제에 대한 연구개발도 꼭 이루어져야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 김석준, “난연플라스틱 현황”, *Polymer Science and Technology* (1995).
2. 고병열, 김은선, 박영서, “난연제”, 한국과학기술정보연구원 (2002).
3. “고분자 첨가제”, 신기술동향조사 결과보고서, 특허청 (2001).
4. 장복남, 최진환, “난연제 및 난연수지 연구동향”, *고분자과학과 기술* (2009).
5. 박창순, 정우원, “난연제의 소개 및 최근 동향”, *고무기술* (2000).